

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-140034

(43)Date of publication of application : 20.05.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

H01M 4/38

(21)Application number : 04-291104

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1992

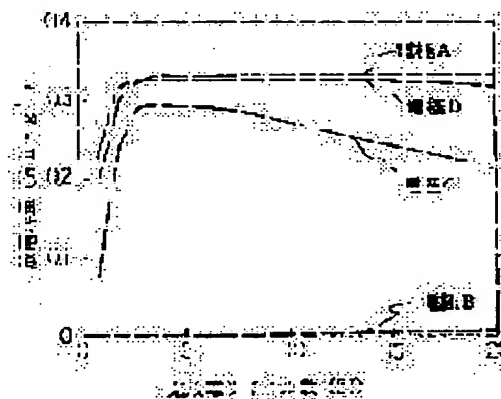
(72)Inventor : TSUJI YOICHIRO  
YAMAMURA KOJI  
SERI HAJIME  
IWAKI TSUTOMU

## (54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the using rate of an alloy so as to achieve a high capacity, and prevent deterioration of the alloy so as to provide a hydrogen storage alloy electrode having a long lifetime by covering the surface of an electrode with an alloy plating layer composed of nickel and chromium in the electrode molded with hydrogen storage alloy powder capable of electrochemically storing and discharging hydrogen.

**CONSTITUTION:** Hydrogen storage alloy powder expressed by  $ZrMn_{0.75}V_{0.25}Ni_{1.1}$ , which is one of C15 type Laves phase alloys, is molded on an electrode, to be plated with an alloy of nickel and chromium. The obtained electrode is used as a negative electrode while a known nickel oxide electrode is used as a positive electrode, thereby constituting a battery having a high capacity and a long lifetime. A rate of chromium with respect to nickel in the plating alloy preferably ranges from 3 to 20wt.%; and a plating quantity with respect to the alloy powder is suitably set to 10wt.% or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3370111

[Date of registration]

15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

JP-A-6-140034  
published on May 20, 1994

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-140034

(43)公開日 平成6年(1994)5月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/24  
4/38

識別記号

片内整理番号

J 8520-4K  
A 8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-291104

(22)出願日 平成4年(1992)10月29日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 辻 庸一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 山村 康治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 世利 肇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

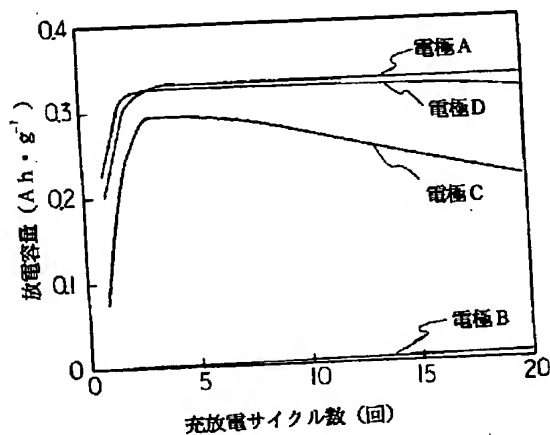
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金電極

(57)【要約】

【目的】水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面にニッケルとクロムの合金メッキ層を被覆することにより、合金の利用効率を向上して高容量を図るとともに、合金の劣化を防止して長寿命な水素吸蔵合金電極とする。

【構成】一例として、C15型Laves相合金の一つである $ZrMn_{0.7}V_{0.3}Ni_{1.1}$ で表される水素吸蔵合金粉末を電極に成形し、ニッケルとクロムの合金をメッキする。この電極を負極とし、正極に公知の酸化ニッケル極を用いて電池を構成し、高容量で長寿命な電池を得る。メッキ合金中のニッケルに対するクロムの割合が、3~20重量%の範囲であることが好ましく、さらにメッキ量は合金粉末に対して10重量%以下が適当である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面がニッケルとクロムの合金メッキ層で被覆されていることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 水素吸蔵合金の主成分が、一般式  $AB\alpha$  ( $\alpha = 1.5 \sim 2.5$ ) で表され、合金相が実質的に金属間化合物の *Laves* 相に属し、その結晶構造が6方対称のC14型または(および)立方対称のC15型である請求項1に記載の水素吸蔵合金電極。

【請求項3】 メッキ合金中のニッケルに対するクロムの割合が、3~20重量%の範囲である請求項1に記載の水素吸蔵合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水素吸蔵合金を使用した電極に関する。さらに詳しくは、ニッケル-水素蓄電池などのアルカリ蓄電池に利用できる電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から各種の電源として広く使われている蓄電池としては、鉛蓄電池とアルカリ蓄電池がある。このうちアルカリ蓄電池は高信頼性が期待でき、小形軽量化も可能などの理由で小型電池は各種ポータブル機器用に、大型は産業用として使われてきた。

【0003】 このアルカリ蓄電池において、正極は一部空気極や酸化銀極なども取り上げられているが、ほとんどの場合ニッケル極である。ポケット式から焼結式に代わって特性が向上し、さらに密閉化が可能になるとともに用途も広がった。

【0004】 一方負極としてはカドミウムの他に亜鉛、鉄、水素などが対象となっている。最近、一層の高エネルギー密度を達成するために、水素吸蔵合金電極を使ったニッケル-水素蓄電池が注目され、製法などに多くの提案がされている。

【0005】 水素吸蔵合金極の製法としては合金粉末を焼結する方式と、発泡状、繊維状、バンチングメタルなどの多孔性支持体に充填や塗着する方式のペースト式とがある。このうち製法が簡単なのがペースト式である。水素吸蔵合金はカドミウム極や亜鉛極などと同様に電子伝導性の点で比較的優れているので、非焼結式極の可能性は大きい。すなわち結着剤とともにペースト状としてこれを3次元あるいは2次元構造の多孔性導電板に充填あるいは塗着している。

【0006】 その中で、水素吸蔵合金電極の特性を改善するために、たとえば水素吸蔵合金粉末の粒子表面をニッケルや銅でメッキして多孔性の金属層を形成する技術が、とくに耐酸化性、利用率、成形性を改善するために知られている。また特性向上のために合金製作後真空中で熱処理したり、アルカリ溶液に浸漬するなどの工程が提案されている。

【0007】 さらに密閉形に適用する際には、とくに過充電時に正極から発生する酸素ガスの吸収性を改良するために、フッ素樹脂や触媒の添加が試みられている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の水素吸蔵合金を用いた電池の課題は、充放電サイクルの初期での充放電特性の改善や、一層の利用率や高率放電特性の改良ということが挙げられる。

【0009】 また、水素吸蔵合金は電解液中で酸化され、充放電の繰り返しや保存などによって容量が低下していく。したがって電池のサイクル寿命をのばすためには水素吸蔵合金の劣化を防止することが必要である。

【0010】 本発明はこのような課題を解決するもので、合金の利用率を向上して高容量を図るとともに、合金の劣化を防止して長寿命な水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため本発明の水素吸蔵合金は、水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面がニッケルとクロムの合金メッキ層で被覆されていることを特徴とする。

【0012】 前記構成においては、水素吸蔵合金の主成分が、一般式  $AB\alpha$  ( $\alpha = 1.5 \sim 2.5$ ) で表され、合金相が実質的に金属間化合物の *Laves* 相に属し、その結晶構造が6方対称のC14型または(および)立方対称のC15型であることが好ましい。

【0013】 また前記構成においては、メッキ合金中のニッケルに対するクロムの割合が、3~20重量%の範囲であることが好ましい。さらに、メッキ量としては合金粉末に対して10重量%以下が適当である。

## 【0014】

【作用】 前記本発明の構成によれば、水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面にニッケルとクロムの合金メッキ層で被覆されていることにより、合金の利用率を向上して高容量を図るとともに、合金の劣化を防止して長寿命な水素吸蔵合金電極とすることができる。すなわち、合金の寿命を向上させるためには合金成分の電解液への溶出を防ぐことが必要である。そのため合金中にクロムなどの元素を添加して合金表面を不働態化し、溶出を防ぐことが有効である。ところが合金中にクロムを添加すると合金結晶の均質性が低下し放電容量の減少を招く。また、クロム添加による不働態膜は合金の電気化学的な反応活性も阻害してしまい、合金の活性化が困難になる。そこで、水素吸蔵放出に対する反応性が高いニッケルメッキに少量のクロムを添加することによって、反応活性を損なうことなく合金電極の寿命を向上させ、しかも合金の均質性も保てるため高容量な電極とすることができる。

【0015】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明においては、特に主成分の水素吸蔵合金の一般式が $AB\alpha$  ( $\alpha=1.5\sim2.5$ )で表され、合金相が実質的に金属間化合物のLaves相に属し、その結晶構造が6方対称のC14型または(および)立方対称のC15型である水素吸蔵合金に対して適用するのが好ましい。

【0016】水素吸蔵合金として、主たる合金相がC15型Laves相合金の一つである $ZrMn_{0.75}V_{0.25}Ni_{1.1}$ 合金を用いた。まず、電極作成について説明する。上記の水素吸蔵合金をジェットミルで粉碎して得た平均粒径 $25\mu m$ の粉末に、ポリエチレン粉末を1重量%加え、エタノールでペーストにする。ついでこのペーストを多孔度95%厚さ0.6mmの発泡状ニッケル板に充填し、加圧して電極を得た。これに硫酸ニッケル、酸化クロム等からなるメッキ浴を用いてメッキを行った。メッキ相中のクロムの含有量は10、40重量%のものを作製した。これが本発明の一実施例であり、それぞれ電極A、Bとする。なお、メッキ量は水素吸蔵合金量に対して5重量%とした。この電極の特性を比較するために、従来の方法による電極も合わせて作製した。すなわち、従来の方法としては同様に、 $ZrMn_{0.75}V_{0.25}Ni_{1.1}$ の組成の水素吸蔵合金を粉碎し、得た合金粉末を、先と同様の方法で電極にした。これを従来法として電極Cとする。また、ニッケルのみをメッキした電極も作製した。これを電極Dとする。

【0017】これらの電極を負極とし、対極に過剰の電気容量を有する水酸化ニッケル極を配し、電解液に比重1.30の水酸化カリウム水溶液を用い、電解液が豊富な条件下で水素吸蔵合金負極で容量規制を行なった開放系で充放電を行った。充電は水素吸蔵合金1gあたり100mA×5.5時間、放電は合金1gあたり50mAで端子電圧が0.8Vまでとした。

【0018】この放電容量の変化を図1に示す。今回用いた合金は電解液中に溶出しやすいマンガンやバナジウムを比較的多く含んでおり、さらにこれらの溶出を抑える元素が少ないことから充放電サイクルでの容量の劣化が大きい。したがって、何も処理していない電極Cは十分に活性化される前に劣化が始まり、飽和容量も0.295Ah/gにとどまった。また、ニッケルのみをメッキした電極Dは飽和容量は0.325Ah/gと増加し、20サイクル目での容量劣化は3%程度であった。つまりニッケルのみをメッキしても多少の溶出防止効果と利用率の向上が見られた。ところがニッケル-クロム合金をメッキした電極Aは0.332Ah/gの飽和放電容量を示し、20サイクル目での容量劣化はほとんどなかった。クロムを40重量%含むメッキを行った電極Bはクロム量が多すぎるため表面が完全に不活性化され、初期から水素を吸蔵しにくく、充放電を繰り返して

も放電容量は増加しなかった。電極AとDは300サイクルまで充放電を繰り返したところ電極Dは初期の40%まで容量が劣化したのに対し、電極Aは90%以上の容量を保っていた。したがってニッケルメッキ中にクロムを添加することによって、合金の寿命が大きく改善されたことがわかった。

【0019】次にこの電極を使用して密閉電池を構成した結果について説明する。先の電極A、B、C、Dをそれぞれ幅3.3cm、長さ21cm、厚さ0.52mmに調整し、リード板を所定の2カ所に取り付けた。そして、正極、セパレータと組み合わせて円筒状に3層に渦巻き状にしてSCサイズの電槽に収納した。このときの正極は、公知の発泡式ニッケル極を選び、幅3.3cm、長さ16cmとして用いた。この場合もリード板を2カ所に取り付けた。またセパレータは、親水性を付与したポリプロピレン不織布を用いた。電解液としては、比重1.30の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを30g/l溶解して用いた。これを封口して密閉形電池とした。この電池は、正極容量規制で公称容量は3.0Ahである。この密閉形電池で水素吸蔵合金電極の電極Aで構成した電池を電池A、同様に電極B、C、Dで構成した電池をそれぞれ電池B、C、Dとする。

【0020】これらの電池を充放電サイクル試験によって評価した結果を説明する。まず初期の放電電圧と容量を比較した。5時間率で容量の150%定電流充電、同様に5時間率で1.0Vまでの定電流放電を20℃で行なったところ、電池A、Dは平均電圧はそれぞれ1.26、1.27Vであり、放電容量は1サイクル目からはば3.0Ahであった。ところが電池Cでは平均放電電圧は1.22Vであり、放電容量は1サイクルで3.0Ahに達せず、2サイクル目から正極規制になった。また、電池Bは充放電を繰り返してもほとんど放電しなかった。したがってこれ以降の評価は電池Bを除いて行った。

【0021】次に、充電1/2時間率で150%、放電1/2時間率で1.0Vまでの定電流充放電で寿命特性を比較した。その結果を図2に示す。放電容量は電池Aが300サイクルで初期の98%、600サイクルで95%、電池Cは300サイクルで負極律速になり初期の80%まで容量が低下し、また電池Dは300サイクルで初期の95%、600サイクルで80%となった。

【0022】最後に高温での保存特性を検討した結果を示す。測定は10サイクル充放電して活性化した電池を放電状態で65℃中で保存し、開回路電圧が0Vになるまでの日数を求めた。電池Cは7日目、電池Dは16日目で開回路電圧が0Vになったのに対し、電池Aは38日まで0Vにならなかった。

【0023】したがって本発明による水素吸蔵合金電極は合金の劣化を防ぎ、サイクル特性、保存特性に優れた電池を提供できる。このような効果は他の組成のAB、

型Laves相合金はもちろんのこと、 $MmNi_{1-x}$ 、 $Mn_{1-x}$ 、 $Al_{1-x}$ 、 $Co_{1-x}$ 、などの $CaCu_2$ 構造を有するAB<sub>2</sub>型水素吸蔵合金に対しても同様に得られた。

【0024】また、水素吸蔵合金中にニッケルクロム合金の粉末を混合するだけでは顕著な効果がなく、メッキが膜状に電極表面を覆ってネットワークを形成していることが有効であると考えられる。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明の水素吸蔵合金電極は、従来からの問題であった合金の初期活性、利用率を10%向上させ、さらに合金の劣化を防ぐことができる。また\*

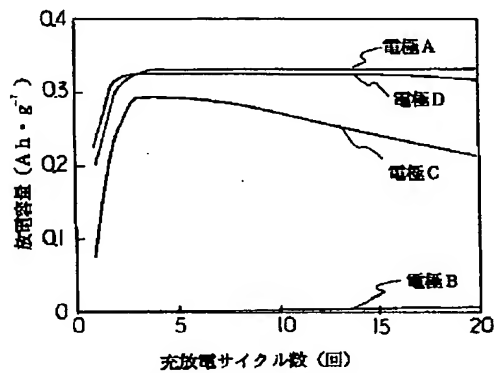
\*合金中にクロムなどの元素を添加する必要もなくなるので、合金の均質性を保つことができ合金自体の容量も増加させることができる。以上のことから高容量、高性能な水素吸蔵合金電極およびこれを用いた電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

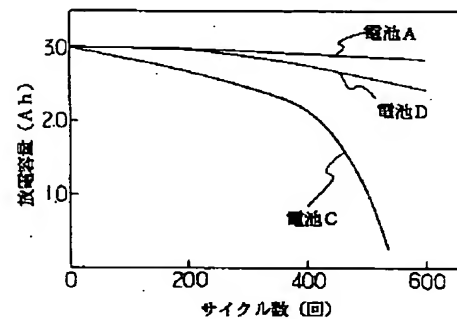
【図1】本発明の実施例および従来例の開放系での放電特性を比較したグラフ。

【図2】同、密閉型電池での寿命特性を比較したグラフ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩城 勉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**